

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
31. Mai 2001 (31.05.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/38456 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C10B 53/02

(72) Erfinder; und

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/10632

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): WOLF, Bodo [DE/DE];  
Bahnhofstrasse 4a, 09638 Lichtenberg (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
28. Oktober 2000 (28.10.2000)

(74) Anwalt: ZELLENTIN, Wiger; Zellentin & Partner,  
Rubensstrasse 30, 67061 Ludwigshafen (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 56 560.0 24. November 1999 (24.11.1999) DE

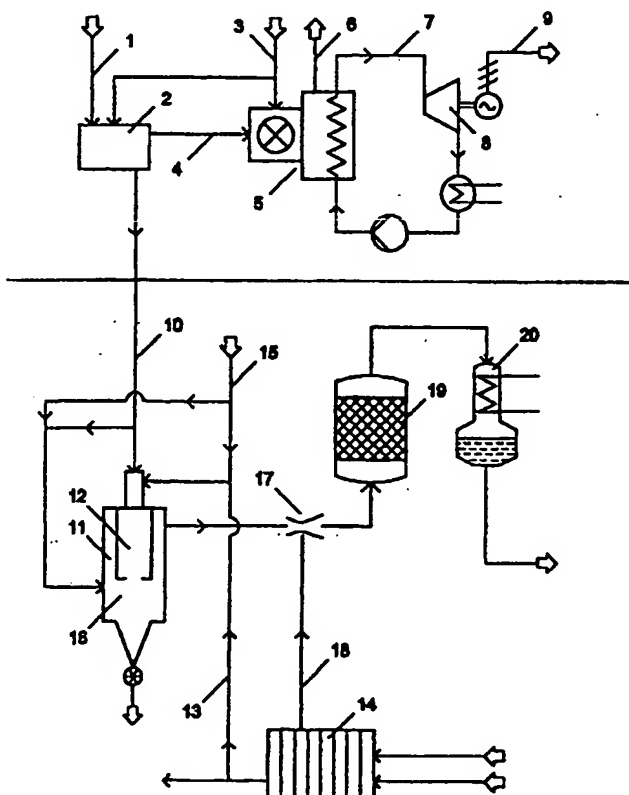
(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US*): CRG KOHLENSTOFFRECYCLING GES.MBH  
[DE/DE]; Frauensteiner Strasse 59, 09599 Freiberg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING RENEWABLE COMBUSTIBLE SUBSTANCES AND FUELS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG VON ERNEUERBAREN BRENN- UND KRAFTSTOFFEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing renewable combustible substances and fuels from renewable raw materials, other bio-matter and regenerative energy. According to said method, the regenerative energy is used to generate electric energy for water electrolysis. The hydrogen and oxygen resulting from this process are used for the gasification of coke, obtained from heating the biological matter, into carbon monoxide, which is mixed with the hydrogen that was produced by water electrolysis to form a synthesis gas. Said gas is preferably converted into customary combustible substances and fuels, in accordance with prior art.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Erzeugung von erneuerbaren Brenn- und Kraftstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen, anderen Biomassen und regenerativer Energie, bei dem die regenerative Energie genutzt wird zur Erzeugung von Elektroenergie für die Elektrolyse von Wasser und die dabei anfallenden Produkte Wasserstoff und Sauerstoff verwendet werden für die Vergasung von durch Erhitzen aus Biomasse gewonnenem Koks zu Kohlenmonoxid, das mit dem ebenfalls durch Wasserelektrolyse produzierten Wasserstoff zu Synthesegas vermischt und dieses nach dem Stand der Technik vorzugsweise zu marktüblichen Kraft- und Brennstoffen umgesetzt wird.

WO 01/38456 A1



(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

### Verfahren zur Erzeugung von erneuerbaren Brenn- und Kraftstoffen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von erneuerbaren Kraftstoffen aus Biomassen aller Art, vorzugsweise Pflanzen und Holz, Wasser und Elektroenergie, vorzugsweise mit Hilfe regenerativer Energie hergestellt.

Die Erfindung kann angewendet werden zur Umwandlung von Biomassen aller Art in marktübliche Kohlenwasserstoffe wie Benzin, Diesel- und Heizöl, Alkohole wie Methanol, Äthanol, Schmiermittel, Kunststoffe aller Art sowie zur Speicherung und zum Transport von Wasserstoff, vorzugsweise hergestellt mit Hilfe von regenerativer Energie, und damit zur Integration von regenerativer Energie in bestehende Systeme der öffentlichen Energieversorgung, insbesondere im Verkehrswesen, aber auch in die Stoffwirtschaft der chemischen Industrie.

Beim Stand der Technik sind fossile Brennstoffe, also von der Natur durch Inkohlung karbonisierte Biomasse, die Basis sowohl der organischen Stoffwirtschaft als auch der Energieversorgung. Daneben dienen Kernenergie und Wasserkraft fast ausschließlich zur Erzeugung von Elektroenergie. Ein Teil der fossilen Brennstoffe wird veredelt, d.h. in eine für spezielle Anwendungsfälle besser geeignete Form gebracht. Weit verbreitet ist die Herstellung von Kraftstoffen aus fossilen Brennstoffen. Dabei werden flüssige, fossile Brennstoffe fraktioniert destilliert oder mit Wasserdampf und/oder Sauerstoff durch Vergasung in Gas umgewandelt. Charakteristisch für die Umwandlung fossiler Brennstoffe in Kraftstoffe ist die im Zuge der Veredelung erforderliche Veränderung der stofflichen Zusammensetzung durch Zerlegung in flüchtige Bestandteile und Kohlenstoff in Form von Destillatrückständen oder das Auswaschen von Kohlendioxid aus Syntheserohgasen. Die entscheidenden Nachteile der Nutzung fossiler Brennstoffe sind die historisch kurze Endlichkeit ihrer Verfügbarkeit und die Emission von Kohlendioxid in einem so hohem Maße, dass die Reproduktionskraft der Natur überfordert wird.

Alternativ zur Anwendung fossiler Brennstoffe und deren Veredelung wurde deshalb bereits mehrfach vorgeschlagen, Biomasse für die Erzeugung von Brenn- und Synthesegas nach bekannten Verfahren der Vergasung einzusetzen. Kennzeichnend für diese den Stand der Technik darstellenden Verfahren zur Erzeugung von Synthesegas aus Biomasse ist die Einstellung der erforderlichen stofflichen Zusammensetzung durch Abtrennung von Kohlenstoff oder Kohlendioxid.

Ein Beispiel für die Anwendung der Winklervergasung gibt der Beitrag von E. Nitschke auf dem KFA-Symposium "Biomasse" vom 12./13.11.1981 in Jülich. Analog zu den Verfahren der Umwandlung von fossilen Brennstoffen durch Vergasung muss auch hier im Zuge der Erzeugung von Synthesegas das erforderliche Gasgemisch durch Konvertierung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid entfernt werden. In diesem Beitrag wird aber auch darauf hingewiesen, dass durch Zumischung von durch Elektrolyse von Wasser hergestelltem Wasserstoff die sonst üblichen Prozessstufen CO-Konvertierung und CO<sub>2</sub>-Wäsche entfallen und die Abführung von Kohlenstoff im Zuge der Stoffumwandlung vermieden werden können.

Neuere Vorschläge wurden von H. Kubiak und H.J. Mühlen auf der Grundlage der DE-A 19755693.0 vorgestellt. Wesentliches Merkmal dieser Patentanmeldung ist die thermische Zerlegung der Biomasse durch Pyrolyse mit Hilfe eines extern aufgeheizten, festen Wärmeträgers in ihre flüchtigen Bestandteile und Koks. Der Koks wird mit dem Wärmeträger in eine Feuerung eingetragen und verbrannt. Die freigesetzte Wärme dient der Aufheizung des Wärmeträgers und der indirekten Beheizung eines "Reformers" ähnlich den bekannten Steamreformern, in dem die flüchtigen Bestandteile der Biomasse zu einem wasserstoffreichen Gas, das vorzugsweise als Brennstoff für Brennstoffzellen verwendet werden soll, umgewandelt werden.

Eine Zusammenfassung des Standes der Technik zur Herstellung von erneuerbaren Kraftstoffen gibt Thomas Dreier in "Biogene Kraftstoffe – Energetische, ökonomische und ökologische Analyse", IfE-Schriftenreihe, Heft 38, 1. Auflage 1999, ENERGIE & MANAGEMENT-Verlagsgesellschaft, Herrsching, ISBN 3-933283-13-2.

Die Belastung der Umwelt mit Kohlendioxid und die absehbare Endlichkeit der Brennstoffe sowie die Nichtakzeptanz der Kernenergie führten zu Vorschlägen, alternativ zu fossilen Brennstoffen Wasserstoff, hergestellt über die Elektrolyse von Wasser, als universellen Energieträger einzuführen. Da Wasserstoff bei Umgebungsdruck und -temperatur nicht transport- und lagerstabil ist, sollen kryogene Wasserstoffsysteme gebaut werden, die unterhalb der Verflüssigungstemperatur von  $-253\text{ K}$  das Kälteregeime aufrecht erhalten.

Das Ziel der Erfindung sind technisch realisierbare verfahrenstechnische Vorschläge zur Umwandlung von regenerativer Energie, vorzugsweise von Wind- und Wasserkraft, mit Hilfe von nachwachsenden Rohstoffen in unter den thermodynamischen Bedingungen der Umwelt in Bezug auf Druck und Temperatur stabile Energieträger marktüblicher Form, die die technischen Risiken kryogener Wasserstoffsysteme vermeiden und wirtschaftlicher als diese zu betreiben sind.

Das Ziel wird erreicht durch eine neue Kombination von Prozessen der Biomasseverwertung und der Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff durch Elektrolyse von Wasser.

Die technische Aufgabe der Erfindung besteht darin, den für die chemische Bindung des Wasserstoffs erforderlichen Kohlenstoff aus nachwachsenden Rohstoffen oder anderen Biomassen so zu gewinnen, dass letztlich mit bekannten Verfahren der Vergasung, der Methanol- oder Fischer-Tropsch-Synthese, aber auch der Hydrierung aus regenerativer Energie und Biomasse marktübliche Brenn- und Kraftstoffe sowie andere Kohlen-Wasserstoff-Produkte der chemischen Industrie hergestellt werden können.

Erfindungsgemäß wird das Ziel erreicht, indem das für die Synthese erforderliche Kohlenmonoxid-Wasserstoff-Gemisch hergestellt wird durch Mischung von über

Elektrolyse von Wasser gewonnenem Wasserstoff mit Kohlenmonoxid, das seinerseits hergestellt wird durch Vergasung von Koks mit Sauerstoff aus der Wasserelektrolyse, wobei der Koks am Standort der Synthese oder einem davon unabhängigen Standort hergestellt wird durch Erhitzen oder partielle Oxidation von Biomasse, vorzugsweise unter Nutzung der dabei anfallenden flüchtigen Bestandteile der Biomasse zur Erfüllung von Aufgaben der örtlichen oder regionalen Energieversorgung.

Der wirtschaftliche Vorteil der Erfindung liegt darin, dass der aus Biomassen hergestellte Koks über große Entfernungen, bis hin zu mit herkömmlichen Methoden nicht erschließbaren Quellen regenerativer Energie, z.B. großer Wasserkräfte, oder zu vorteilhaften Knotenpunkten elektrischer Netze transportiert werden kann, an denen gute Voraussetzungen für die Erzeugung von Wasserstoff durch Elektrolyse von Wasser bestehen, so dass der Wasserstoff am Standort seiner Produktion in marktübliche, unter Umgebungsbedingungen transport- und lagerstabile Brenn- und Kraftstoffe umgewandelt werden kann.

### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird mit Hilfe von Figur 1 wie nachfolgend beschrieben:

Mindestens lufttrockene Biomasse 1 wird in der Vorrichtung 2 mit Luft 3 bei einem Temperaturniveau von 250 bis 1.000 °C partiell oxidiert. Die dabei anfallenden flüchtigen Bestandteile 4 werden in einem Kessel 5 mit Luft zu üblichem Verbrennungsgas 6 verbrannt, das an die Umgebung abgegeben wird. Die frei gesetzte Wärme wird an einen Dampfkraftprozess 7 abgeführt und dort mit Hilfe einer Dampfturbinenanlage 8 in Elektroenergie 9 umgewandelt.

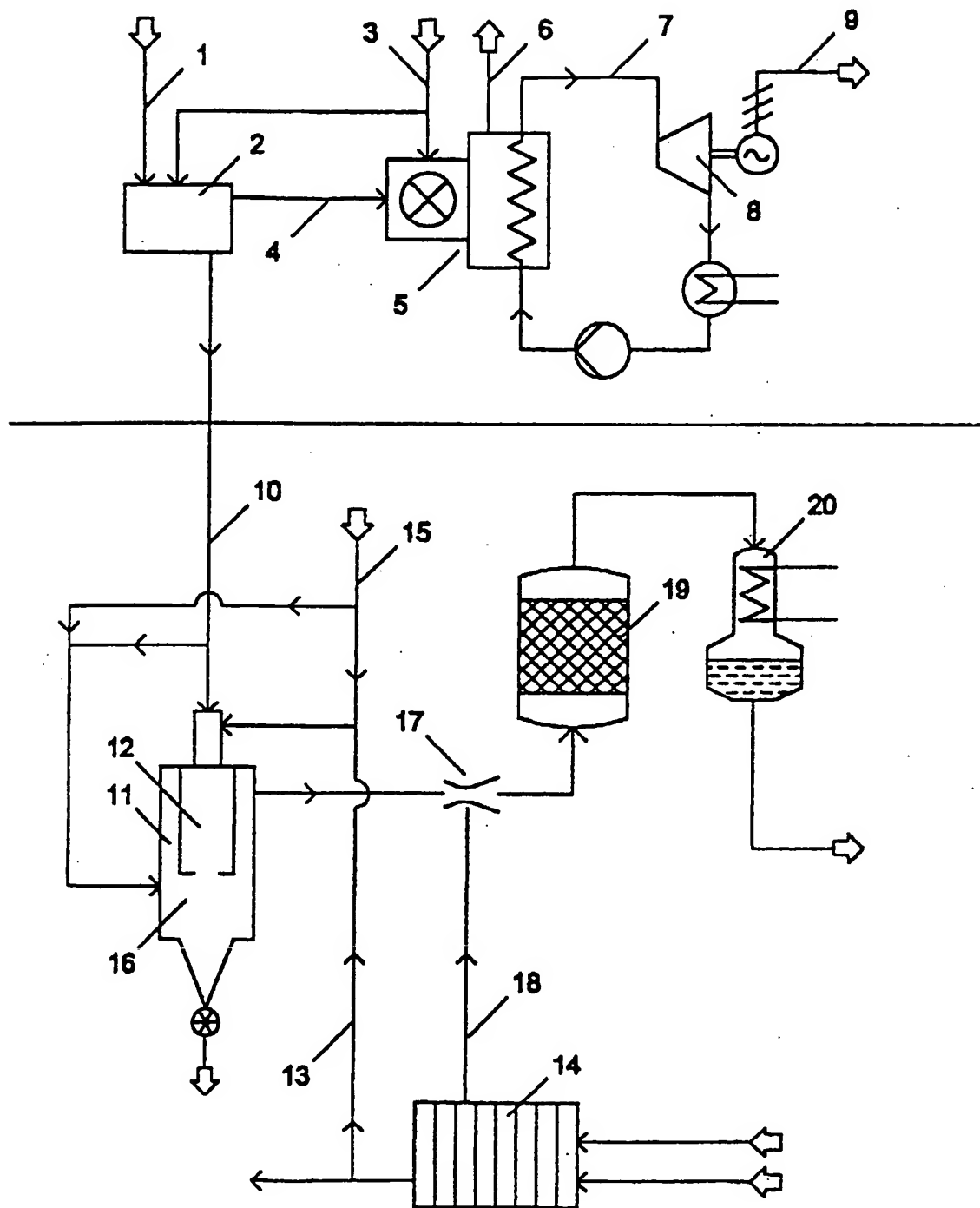
Der bei der partiellen Oxidation in der Vorrichtung 2 aus Biomasse produzierte Koks 10 wird einem Vergasungsreaktor 11 zugeführt und dort in einer ersten Stufe 12 mit Sauerstoff 13 aus der Wasserelektrolyse 14, der mit Wasserdampf oder Kohlendioxid 15 vermischt sein kann, primär zu Kohlenmonoxid vergast. In einer zweiten Prozessstufe 16 kann dem heißen Kohlenmonoxid vorteilhaft nochmals Biokoks 10 und Wasserdampf zum Zwecke der Temperaturabsenkung durch endotherme chemische Reaktion des Kohlenstoffs mit dem Gasdampfgemisch zugegeben werden. Das im Vergasungsreaktor 11 erzeugte kohlenmonoxidreiche Gas wird in der Vorrichtung 17, ggf. nach Entstaubung mit Wasserstoff 18 aus der Wasserelektrolyse 14 zu Methanolsynthesegas vermischt und danach in eine katalytische Methanolsynthese 19 eingeleitet. Die Methanoldämpfe werden entsprechend dem Stand der Technik aus dem Gasdampfgemisch im Kühler 20 ausgetaut. Das dabei anfallende Restgas wird entsprechend Stand der Technik in den Prozess zurückgeführt oder extern genutzt.

### **Patentanspruch**

1. Verfahren zur Erzeugung von erneuerbaren Brenn- und Kraftstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen oder anderen Biomassen, Wasser und regenerativer Energie, dadurch gekennzeichnet, dass das für die Synthese erforderliche Kohlenmonoxid-Wasserstoff-Gemisch hergestellt wird durch Mischung von über Elektrolyse von Wasser gewonnenem Wasserstoff mit Kohlenmonoxid, das seinerseits hergestellt wird durch Vergasung von Koks mit Sauerstoff aus der Wasserelektrolyse, wobei der Koks am Standort der Synthese oder davon unabhängig hergestellt wird durch Erhitzen oder partielle Oxidation von Biomasse, vorzugsweise unter Nutzung der dabei anfallenden flüchtigen Bestandteile der Biomasse zur Erfüllung von Aufgaben der örtlichen oder regionalen Energieversorgung.



1/1



Figur 1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/10632

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C10B53/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C10B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 197 55 693 C (DMT GMBH) 29 July 1999 (1999-07-29) claim 1 example 1	1
Y	GB 274 465 A (FEIGE) 22 March 1928 (1928-03-22) claim 1	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 March 2001

Date of mailing of the international search report

09/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De Herdt, 0

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. Patent Application No

PCT/EP 00/10632

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19755693 C	29-07-1999	AU 2513399 A WO 9931197 A EP 1053291 A	05-07-1999 24-06-1999 22-11-2000
GB 274465 A		NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10632

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C10853/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C108

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 197 55 693 C (DMT GMBH) 29. Juli 1999 (1999-07-29) Anspruch 1 Beispiel 1	1
Y	GB 274 465 A (FEIGE) 22. März 1928 (1928-03-22) Anspruch 1	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. März 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09/03/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

De Herdt, O

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. kales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10632

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19755693 C	29-07-1999	AU 2513399 A	05-07-1999
		WO 9931197 A	24-06-1999
		EP 1053291 A	22-11-2000
GB 274465 A		KEINE	